

明 細 書

透明シリカガラス発光材料およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、透明シリカガラス発光材料およびその製造方法に関し、更に詳細には、シリカ微粒子から生成され、可視光の波長域でブロードな発光特性を有し、白色発光素子材料に適用可能な透明シリカガラスに関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、窒化物半導体系の可視短波長発光ダイオード(LED)の改良が進み、それを用いた白色LEDも開発されており、従来の電球や蛍光灯などの照明を置き換えて行こうとする動向がある。白色LEDを照明として使用した場合は、白熱灯や蛍光灯に比べ省電力、ランニングコストが低く、安全で、寿命も長く、また、蛍光灯のように水銀などの有害物質を使用しなくてもよいという利点がある。
- [0003] この白色LEDを実現する場合、幾つかの選択肢がある。これは、LEDの光の色がバンドギャップに依存するためLEDチップに使用する半導体結晶に固有のものとなり、一般のLEDの光の色は赤、緑、青などの単色になるからである。白色LEDを実現する手段として、赤(R)、緑(G)、青(B)のRGBすべてのLEDを揃えて同時に発光させるものがある。また、エレクトロルミネッセンス(EL)とフォトルミネッセンス(PL)を組合せて、青色LEDと希土類元素を用いた蛍光体などで白色LEDを実現するものがある。
- [0004] 白色LEDは、上述のように青色LEDと希土類元素を用いた蛍光体で実現しており、希土類元素を用いるため加工が複雑で資源量やコスト面での問題が指摘されている。このため、廃棄時の環境に影響を与えず、従来よりも製造プロセスが簡易で、低コスト・省エネルギー・環境保全に対応できる次世代の光デバイスの材料が必要とされていた(特許文献1、非特許文献1)。

下記に示すシリカガラスに関する文献では、微粒子の焼結過程については述べられているが、透明性シリカガラスではなく、また、発光特性(もちろん白色発光)については報告されていない(特許文献2、特許文献3、特許文献4、非特許文献2、非特

許文献3、非特許文献4)。

特許文献1:特開2001-156336号公報

特許文献2:特開平02-133329号公報

特許文献3:特開2002-211935号公報

特許文献4:特開平01-201664号公報

非特許文献1:三菱電線工業時報2002年7月号p35〜40

非特許文献2:G.V. Chandrashekhar ; Mat. Res. Soc.Symp. Proc. Vol.73
p705-710「DIELECTRIC PROPERTIES OF SOL-GEL SILICA GLASSES」

非特許文献3:鈴木宏:日本セラミックス協会学術論文誌 Vol.100. No.3 p272-275(1992.03)「単分散球状シリカ粒子を用いた多孔質シリカガラスの微細構造コントロール」

非特許文献4:R.Clasen ; Glastechn. Ber. Vol.61, No.5, p119-126 (1988.05)「

Preparation of glass and ceramics by sintering colloidal particles deposited from the gas phase」

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、フォトルミネッセンス(PL)により白色発光を可能とする次世代の光デバイスの発光素子を提供することである。すなわち、LEDの特徴である発光スペクトルの半値幅が狭く単色性が高いものとは異なり、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光特性を有する素子を開発することである。

[0006] 本発明者等は、シリカガラスの非晶構造における欠陥生成過程について鋭意研究を続けた結果、シリカ微粒子を用いて、特定の焼成温度条件で作製した透明シリカガラスが、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光特性を有することを見出し、本発明を完成したものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る白色発光特性を有する透明シリカガラスは、シリカ微粒子を加圧成形したものを焼成する焼成工程において、焼成温度をアモルファス(非晶質)の欠陥を

生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持できる温度条件下で行うことにより作製する。

[0008] 一般にシリカガラスの製造方法では、石英結晶の加熱溶融または四塩化ケイ素の酸素-水素炎下での燃焼により生じたシリカ微粒子を加熱溶融するために、1800℃以上の高温条件を必要としていた。

一方、本発明に係るシリカガラスの製造方法では、溶融を経ずにシリカ微粒子の固相反応により作製する。具体的には、化学的に活性なシリカの表面同士の反応を利用した加圧成形を経て、溶融する場合と比較して低温な温度条件で、加圧成形体を焼成することにより、アモルファス(非晶質)の欠陥を生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持した状態でシリカガラスを製造する。

[0009] ここで、化学的に活性なシリカの表面同士の反応を利用した加圧成形とは、具体的には、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成することをいう。なお、5MPaの圧力以下では、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成することが困難である。

[0010] 前記アモルファス(非晶質)の欠陥を生成・保持するために、前記焼成工程の焼成温度が500～1400℃の温度範囲で1分～300hr焼成を行う。

[0011] 一般のシリカガラスの焼成温度と比較して低温で、かつ、長時間焼成を行う理由を以下に説明する。

[0012] 通常、シリカガラス微粒子には多くのOH基(シラノール)を含んでいる。このOH基を脱水縮合反応で取り除く過程を利用して、Si-O結合が開裂した欠陥構造をガラス構造内に誘起することができる。一般に、シリカガラス微粒子で脱水反応を生じさせるには、200℃以上の温度が必要である。更に、シリカガラスの微粒子の粒子間に存在するOH基を十分に脱水縮合させるには、500℃以上の温度が必要である。

[0013] しかし、1400℃より高い温度で焼成した場合には、原子移動が活発に起こり、OH基の脱水縮合反応により生成した欠陥が緩和されてしまう。

そこで、500～1400℃の温度範囲として、シリカ微粒子のOH基の脱水縮合の過程で生成した欠陥を緩和せずに保持できるようにした。

[0014] また、焼成工程を1分～300hrの範囲で行うのは、シリカ微粒子のOH基の脱水縮合反応を十分に行うためである。一般のシリカガラスの含水量は300～500ppmであ

り、本発明に係るシリカガラスの含水量を300～500ppmにするには、焼成温度に応じて、1分～300hrの焼成時間が必要である。

[0015] 特に、前記焼成工程の焼成温度を980℃近傍の温度として、120～200hrの時間行った透明シリカガラスの場合は、520nm波長をピークとして可視光の波長域全域にわたり、半値全幅(FWHM)が約200nmのブロードなスペクトル特性を有し、かつ、フォトルミネッセンス(PL)強度が強く肉眼でも十分に観測できる白色発光特性を有する。

[0016] ここで、本発明に係る透明シリカガラスの製造方法に用いるシリカ微粒子は、人工のアモルファス(非晶質)の二酸化ケイ素で、微粒子の粒径が数nm～10数nmという高純度の超微粒子であるフュームドシリカ(fumed silica)を用いている。これは、フュームドシリカの表面活性能に着目し、固相反応をスムーズに行わせることにしたものである。

[0017] ここで、フュームドシリカの粒径は、1～100nm、好ましくは5～100、さらに好ましくは5～50nmが望ましい。粒径は細かいほうが、アモルファス(非晶質)の欠陥が生成されやすいからである。なお、現在、市販のものは、粒径7から50nmである。

[0018] また、前記焼成工程の焼成温度が1000～1400℃の温度範囲で、焼成工程を数分～100hrの時間行った場合、フォトルミネッセンス(PL)のスペクトルにおいて、波長400～500nmに第1の発光のピークを有し、波長650nmに第2の発光のピークを有し、可視光の波長域でブロードな発光特性を有する透明シリカガラスを得ることができる。この透明シリカガラスの場合は、波長650nmの発光ピークにより、赤みを帯びた白色の発光特性を有する。

[0019] また、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行う場合、欠陥が生成されやすく、赤色系の発光特性を有するシリカガラスを得ることができる。例えば、カーボン、シリコンなどを混合したものは、ピンク色のシリカガラスが生成され、赤色発光特性を有する。

発明の効果

[0020] 本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光を行うという効果を有する。

また、本発明に係る透明シリカガラス発光材料の製造方法は、加圧成形と焼成という簡易な製造プロセスであり、また、その焼成温度範囲から、低温度で容易に製造することができるという効果を有する。

- [0021] さらに、本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、耐久性に優れており、長時間経過(数ヶ月)経過しても発光特性に変化が生じないという効果を有する。

上記の発光特性、製造プロセスから、白色LEDなどの蛍光材料として実用化できる可能性が高い。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 以下、本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

実施例 1

- [0023] 本発明に係る透明シリカガラスは、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、前記加圧成形体を焼成する焼成工程とからなり、前記焼成工程の焼成温度をアモルファス(非晶質)の欠陥を生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持できる温度条件下で行うが、この製造方法の一実施例について以下に詳細に説明する。

- [0024] 透明シリカガラスを製造するために使用するシリカ微粒子は、例えばフュームドシリカを使用する。フュームドシリカとは、 H_2 と O_2 との混合ガスを燃焼させた1100〜1400℃の炎で $SiCl_4$ ガスを酸化、加水分解させることにより作製される、一次粒子の平均粒径が10nm程度の非晶質の二酸化ケイ素(SiO_2)を主成分とする球状の超微粒子のことである。フュームドシリカは、超微粒子であるとともに、急冷によって作製されるため、化学的に活性の高い表面構造を有している。

- [0025] ここで、透明シリカガラスの製作に使用するフュームドシリカは、その一次粒子の平均粒径が数nm〜10数nm程度であることが好ましい。この理由は、例えば、一次粒子の平均粒径が100nmを超えるフュームドシリカでは、その表面の化学的活性力が弱く、後述する圧力負荷時でのフュームドシリカの融着効果が小さくなってしまうため、透明シリカガラスの製作には適していないからである。

なお、実際に使用したフュームドシリカは、以下の通りである。

・製造メーカー: Sigma, St. Louis, Missouri, USA

・型番:S 5130

・粒径:7nm

また、標準的なフュームドシリカの不純物の分析値を以下に示しておく。

・Al₂O₃ 0.001%以下, Fe₂O₃ 0.0001%,以下 TiO₂ 0.001%以下

[0026] 次に、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程について説明する。図1にシリカ微粒子の加圧成形の概念図を示す。例えば、フュームドシリカを約0.3g秤量し、高圧成形機を用いて、529MPa(ペレットの面積2.835cm²に対し、150kN)で3分間加圧し、シリカガラスのペレットを作製することができる。

[0027] 次に、前記加圧成形体を焼成する焼成工程について説明する。上述のフュームドシリカの加圧成形体を電気炉に入れる。電気炉中にて、大気圧下の条件で加圧成形体を焼成する。加熱する温度および時間は、例えば、1000℃以下の温度範囲で100hr以上の時間とする。この理由は、1000℃より温度を高くした場合、アモルファス(非晶質)の欠陥が一部緩和されて、十分な欠陥を保持できないためである。また、1000℃以下の場合であっても、焼成時間が100hrより短い場合は、OH基の脱水縮合が不十分であり、十分な濃度の欠陥を誘起できないためである。傾向としては、焼成温度が高くなれば、焼成時間が短くなり、焼成温度が低くなれば、焼成時間が長くなる。

[0028] 但し、加熱温度条件によって、最適な加熱時間が異なる。これは、加熱温度が高ければ、OH基の脱水縮合反応が速く進むため欠陥が生じやすいが、その反面、欠陥の緩和も生じやすいからである。従って、加熱温度が高ければ、加熱時間を短くする必要がある。

本発明者等が鋭意研究を続けた結果、980℃の場合は、168hrの時間の焼成が好ましいことを見出した。

[0029] ここで、シリカガラスのペレットの加熱は、卓上マッフル炉(型式:KDF S70、メーカー:株式会社デンケン)を使用した。

[0030] 次に、上述の製造方法によって製造された透明シリカガラスの発光特性について図を用いて説明する。図2に、本発明に係る透明シリカガラスのフォトルミネッセンス(PL)の測定に用いた測定装置のブロック図を示す。図2に示すレーザ、検出器(ICC

D:イメージインテンシファイヤーCCD)などの仕様については、後述している。

- [0031] 図3は、焼成温度が980℃の場合の透明シリカガラスにおけるフォトルミネッセンス(PL)のスペクトル図を示している。図3から、焼成温度が980℃の場合の透明シリカガラスは、2つの主なピーク、すなわち、350nm波長近傍と520nm波長近傍にピークを有することが観測される。また、この520nm波長近傍のピークは、焼成時間と共にピーク値が増加する傾向にあることも観測される。さらに、この焼成時間と共にピーク値が増加する割合は、生成されたシリカガラスが透明なものほど割合が大きく、焼成時間が長いほどフォトルミネッセンスの発光強度が大きい傾向が観測される。ここで、発光強度は、350nm波長のPLスペクトル強度で規格化したものを用いている。
- [0032] 図3から、焼成温度が980℃の場合、焼成時間が120hr, 144hr, 168hrで生成されたシリカガラスは透明であり、350nm波長のものに対する520nm波長のフォトルミネッセンス相対強度は、他の焼成時間のものと比べて顕著に大きくなることがわかる。
- [0033] ここで、図3では示していないが、焼成温度が980℃で、焼成時間が192hrになると、フォトルミネッセンスのピーク値は、焼成時間が168hrのものと比べて減少することがわかっている。従って、焼成温度によって、発光強度が最大となる最適な焼成時間が存在すると言える。例えば、本実施例で示すようにフュームドシリカ微粒子を上述の条件で加圧成形し、焼成温度を980℃とする場合は、168hr程度が最適な焼成時間であると言える。これは、あまり長時間焼成すると、生成した欠陥が緩和され、発光に寄与する欠陥濃度が減少するためである。
- [0034] また、図3から、本発明に係る透明シリカガラスは、フォトルミネッセンス(PL)のスペクトルにおいて、波長520nmに発光のピークを有し、半値全幅(FWHM)が約200nmのブロードな発光特性を有することがわかる。実際に、焼成温度を980℃で焼成時間を168hrで生成した透明シリカガラスに、1〜2mJ/cm²程度の微弱なエネルギー密度を有するレーザ光を照射した場合において、白色の発光が生じることを観測できた。
- [0035] 次に、本発明に係る透明シリカガラスの発光寿命について、図3で観測された2つの主なフォトルミネッセンスのピーク値の波長光に着目して測定した。その結果を図4と図5を用いて説明する。図4は、焼成温度を980℃で焼成時間を168hrで生成した

透明シリカガラスの350nm波長域の発光の蛍光寿命を示している。また、図5は、同様に、520nm波長域の発光の蛍光寿命を示している。図4では、約0.5マイクロ秒というサブマイクロ秒のオーダーの蛍光寿命を有する発光種の減衰挙動を示しているのに対して、図5では、数10マイクロ秒のオーダーの蛍光寿命を有する発光種の減衰挙動を示していることがわかる。これから、透明シリカガラスの発光に寄与するブロードな発光波長のうち、中心となる520nm波長光が他の波長光よりも寿命が非常に長いことがわかる。従って、肉眼では、白色の発光が認識されることになる。

- [0036] 図5では、発光の減衰過程が2つの指数関数で表されることを示しているが、さらに実験データを重ねた結果によると、発光の減衰過程は、伸張型指数関数と呼ばれる次のひとつの指数関数でより精度よくフィッティングできることがわかった。

図10に、980℃、168時間焼結して得た試料の510nmの発光強度の時間変化の温度依存性を示すグラフ図を示す。ここで、実線は下記数1で示す伸張型指数関数(stretched exponential function)をもちいたフィッティングの結果を示している。

- [0037] [数1]

$$I = I_0 \exp(-(t/\tau)^\beta)$$

- [0038] 上記数1が通常の指数関数と異なる点は、伸張パラメーターと呼ばれる β という項が追加されている点である。 β が1の場合が通常の指数関数型減衰に対応する。 β の値が1より小さくなるほど、発光寿命に分布があり、その分布幅が増大することを示している。

図5に示された2つの指数関数によるフィッティングは、寿命が2成分あると考えた場合に相当する。図10に示した伸張型指数関数では、寿命が2成分ではなく、多成分存在する考えていることになる。本試料において、 β の値は0.5程度であることから、本発光過程は、短寿命(数 μ 秒程度)から長寿命(数千 μ 秒)におよぶ非常に寿命の分布幅の広いものであることが理解できる。このような寿命の分布幅の広い原因としては、以下の理由が考えられる。

- [0039] (1) 紫外線照射により、試料中に電子と正孔が生成する。
(2) 生成した電子と正孔は、試料中を拡散する。

(3) 拡散の過程で、電子と正孔が再結合し、その結果発光が観測される。

(4) 電子-正孔の生成、拡散から再結合が起こるまでに時間的幅があるため、その幅が寿命の分布として現れる。

[0040] 上述の過程を模式的に表したのが図11である。すなわち、本試料の発光過程は、次に示す個々のステップが繰り返し循環することで、失活することなく永続する過程と理解することができる。以下、各ステップについて説明する。

[0041] 図中のSTEP1は、本発明に係る透明シリカガラス中に存在すると予想される、欠陥が緩和されずに保持された状態(この図の場合は、伸びたSi-O結合でその状態を表している)に紫外線が照射され、その光励起に伴い電子と正孔が生成する過程を示している。なお、この過程は、伸びたSi-O結合の切断を伴う。

[0042] 次に、図中のSTEP2aは、生成した電子と正孔がその場で再結合し、可視発光する過程である。

次に、図中のSTEP2bは、生成した電子と正孔が再結合する前に、試料中を拡散する過程である。

なお、STEP1で生成した電子・正孔は、STEP2a、STEP2bのいずれかの過程とたどる。

[0043] また、図中のSTEP3は、STEP2bで拡散した電子、正孔が、ある欠陥サイトで再結合し可視発光する過程である。

STEP2a,2b,3は、生成した電子と正孔がその場で、または拡散を経た後再結合し可視発光する過程といえる。

[0044] そして、図中のSTEP4は、STEP 1でいったん結合の切断した欠陥サイトが、電子、正孔の再結合を経て、もとの伸びたSi-O結合に回復する過程である。言い換えれば、再結合した後、切断した結合がもとの欠陥構造へと復帰するのである。

[0045] 上述のモデルの場合、低温ほど拡散が起こりにくく(拡散は熱的な励起によって促進されるため)、より長寿命成分が多いことになる。そこで、液体窒素温度(77K)から100°C(377K)までの間で、発光の減衰過程を調べたところ、図10に示すように、確かに低温ほど寿命が延びることがわかった。これまで、シリカガラスに関してはこのような発光強度の伸張型指数関数減衰は報告されていない。従って、このことから、本

試料からの発光が、ナノサイズシリカ微粒子の固相焼結反応によってできた特殊な欠陥状態と、その欠陥状態がつくる光励起電子、正孔に由来する新規な発光現象であることが理解できる。

実施例 2

[0046] また、他の実施例として、焼成温度が1000〜1400℃の温度範囲内で作製したシリカガラスの発光特性について説明する。

図6に、フォトルミネッセンス(PL)のスペクトル図(980℃, 1000℃, 1100℃で焼成したシリカガラスのもの)を示す。図6から、焼成温度が1000℃より大きい場合は、フォトルミネッセンス(PL)のスペクトルにおいて、波長400〜500nmに第1の発光のピークを有し、波長650nmに第2の発光のピークを有し、可視光の波長域でブロードな発光特性を有する透明シリカガラスが生成できることがわかる。

実施例 3

[0047] また、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行う場合、欠陥が生成されやすく、赤色系の発光特性を有するシリカガラスを得ることができることを利用して、白色発光以外の発光色を有する透過性シリカガラスを生成することができる。例えば、カーボン、シリコンなどを混合したものは、ピンク色の透過性シリカガラスが生成され、赤色発光特性を有する。

実施例 4

[0048] 次に、本発明に係る透明シリカガラスの発光特性に関して、最適な励起光の波長を探索すべく、発光励起スペクトルを測定した結果を図7に示す。本測定は、980℃, 168時間焼結した試料(透明シリカガラス)におけるフォトルミネッセンスのスペクトル図(図3参照)において現れた2つのピークのうち、強度の強い方の510nmの発光の励起スペクトルを測定したものである。図7によると、発光の励起スペクトルは240nm付近にピークを持つことが示されている。励起スペクトルのピーク位置でもっとも発光強度が強くなることから、本試料の最適励起波長は240nmであることがわかる。

なお、このピークより短波長側でも励起スペクトルの強度は上昇していることから、より短波長の励起でも、240nmにおける励起と同等の発光強度が得られることが予想できることになる。

実施例 5

[0049] 次に、本発明に係る透明シリカガラスの製造プロセスにおいて、前熱処理を加えることにより、より短波長領域の発光強度が増大した透明シリカガラスを作製することができることを以下に説明する。

上述の実施例1および実施例2における透明シリカガラスの製造プロセスでは、フェームドシリカを前熱処理することなしに加圧成形体を作製して、その成形体を熱処理することで透明シリカガラスを作製している。本実施例では、新たに、フェームドシリカを1000℃で2時間、前熱処理を行い、その試料を用いて加圧成形体を作製し、その成形体をさらに熱処理することで透明シリカガラスを作製する。

[0050] 図8に、前熱処理を行った透明シリカガラスの発光スペクトルを示す。図中、(a)は前熱処理を行わないで作製した試料の発光スペクトル、(b)は前熱処理を行って作製した試料の発光スペクトルを示している。図8から、前熱処理を行った透明シリカガラスの発光スペクトルは、短波長成分(350nmにピークが見られるもの)がより強くなることが示されている。

また、従来の510nm付近の発光強度も、この前熱処理により、強度が2倍程度増加していることが示されている。

実施例 6

[0051] また、試料の加圧成形圧力を低くして加圧成形体を作製することで、より短波長領域の発光強度が増大した透明シリカガラスを作製することができることを以下に説明する。

上述の実施例1および実施例2における透明シリカガラスの製造プロセスでは、加圧成形体を作製する圧力は529MPaと一定であった。本実施例では、発光現象に対する圧力の効果、すなわち発光現象の圧力依存性を確認するため、その30分の1の圧力(18MPa)で成形体を作製している。

[0052] 図9に、加圧成形圧力を低くして作製した透明シリカガラスの発光スペクトルを示す。図中、(a)は従来試料の発光スペクトル、(b)は加圧成形圧力を低くして作製した試料の発光スペクトルを示している。図9から、透明化する時間は2倍の200時間以上を必要とするが、試料からの発光は、前熱処理を加えて作製した透明シリカガラス

と同様に、短波長成分(350nmにピークがあるもの)が強くなることが示されている。

また、従来の500nm付近の発光強度も、加圧成形圧力を低くして試料を作製することにより、前熱処理を加えて作製した透明シリカガラスと同様、強度が2倍程度増加していることが示されている。

[0053] ここで、上述の実施例5及び実施例6に示された、前熱処理、ならびに加圧成形圧力を低くすることで、より短波長領域の発光強度が増大するという現象が生じる理由について、以下に説明する。

[0054] 先ず、透明シリカガラスの製造プロセスにおいて、加圧成形圧力を低くすることで、より短波長領域の発光強度が増大するという現象について説明する。

シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧プロセスにおいて、加圧成形圧力が低いと、成形体内部で粒子間距離が(これまでより)長くなると予想される。従って、シリカ微粒子の間で十分な粒子間反応が起きるまでに、より長時間要することとなる。その結果、加圧成形圧力を低くして作製した透明シリカガラスの場合、透明化に至るまでの反応時間が長くなったものと考えている。

[0055] また、加圧成形圧力を低くして作製した透明シリカガラスの場合では、粒子間反応が起きる以前に、長時間1000℃で加熱されることになるので、粒子表面のOH基は粒子間反応が起きる以前に、その大部分が(自己表面で)脱水縮合反応を起こしていると考えられる。同様の効果(自己表面での脱水縮合反応)は、前熱処理を加えて作製した透明シリカガラスの場合のように、フュームドシリカを前加熱することによっても得られると考えられる。従って、前熱処理を加えて作製する場合と加圧成形圧力を低くして作製する場合とで、同様の発光スペクトルが得られた原因としては、微粒子表面の水酸基濃度の低い状態で透明化反応を起こさせたことが考えられる。

[0056] 透明化に至る粒子間反応は、粒子間の表面でのOH基の縮合に起因すると予想される。従って、その反応活性点となるOH基が少ない場合、OH基が多い場合と比較して、より粒子間での構造緩和が起きにくくなり、本発明に係る透明シリカガラスにおいて、発光中心として提唱した「欠陥が緩和せずに保持された状態」がより実現しやすくなると予想されるのである。これにより発光強度の増大が説明できることになる。

[0057] また、実施例5及び実施例6では、350nmの発光ピーク強度が特に増大している

が、このことは350nmの発光に寄与する欠陥は、510nmの発光に寄与する欠陥よりも、より構造ひずみの大きな状態であることを示唆していることになる。すなわち、本結果は、同じ粒径の微粒子を用いた場合でも、微粒子の表面OH基の出発濃度を制御するにより、得られる透明シリカガラス内の欠陥の緩和状態を変えることができ、その結果、該透明シリカガラスの発光スペクトルの形状、および全体の発光強度もコントロール可能であることを示しているのである。

[0058] なお、本発明に係る透明シリカガラスの発光特性の時間経過に伴う変化・特性劣化については、通常の保管状態で1年以上保管した場合においても、特性変化・劣化は生じないことが確認できている。

[0059] 以下に、本発明に係る透明シリカガラスのフォトルミネッセンス(PL)の測定に用いた測定装置の仕様について記す。

1) 照射レーザ源

Pulsed Nd:YAG laser

(Spectra Physics INDI-40)

- excitation wavelength:266nm

- pulse width:5-8ns

- repetition rate:10Hz

- beam diameter < 10mm

- laser energy:1-2mJ

2) モノクロメータ

Action Reserch SpectraPro 300i Grating

- 150g/mm Gratings (500nm Blaze)

3) 検出器

ICCD

(Princeton Instruments PI-MAX 1024RB)

- CCD format 1024x256 imaging pixels

- peak QE minimum 15-20%

- gate time 9ns

産業上の利用可能性

- [0060] 本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、シリカ微粒子を加圧成形、焼成することによる簡易なプロセスにより製造されるものであり、また、可視光の波長域でブロードな発光を示す特性があることから、白色発光素子などの発光材料として利用できる。

図面の簡単な説明

- [0061] [図1]シリカ微粒子の加圧成形の概念図
[図2]フォトルミネッセンス(PL)の測定装置のブロック図
[図3]フォトルミネッセンス(PL)のスペクトル図(980℃で焼成したシリカガラスで、焼成時間をパラメータとしたもの)
[図4]フォトルミネッセンスバンドの時間分解測定図(350nm波長光)
[図5]フォトルミネッセンスバンドの時間分解測定図(520nm波長光)
[図6]フォトルミネッセンス(PL)のスペクトル図(980℃, 1000℃, 1100℃で焼成したシリカガラスのもの)
[図7]980℃, 168時間焼結試料の発光励起スペクトル図(510nmの発光強度を観測しながら、励起光源の波長を変化させて測定したもの)
[図8]前熱処理を行った透明シリカガラスの発光スペクトル(図中、(a)は前熱処理を行わないで作製した試料の発光スペクトル、(b)は前熱処理を行って作製した試料の発光スペクトルである)
[図9]加圧成形圧力を低くして作製した透明シリカガラスの発光スペクトル(図中、(a)は従来試料の発光スペクトル、(b)は加圧成形圧力を低くして作製した試料の発光スペクトルである)
[図10]980℃, 168時間焼結して得た試料の510nmの発光強度の時間変化の温度依存性を示すグラフ図(実線は伸張型指数関数をもちいたフィッティングの結果を示している)
[図11]透明シリカガラスの発光メカニズムを示す図

符号の説明

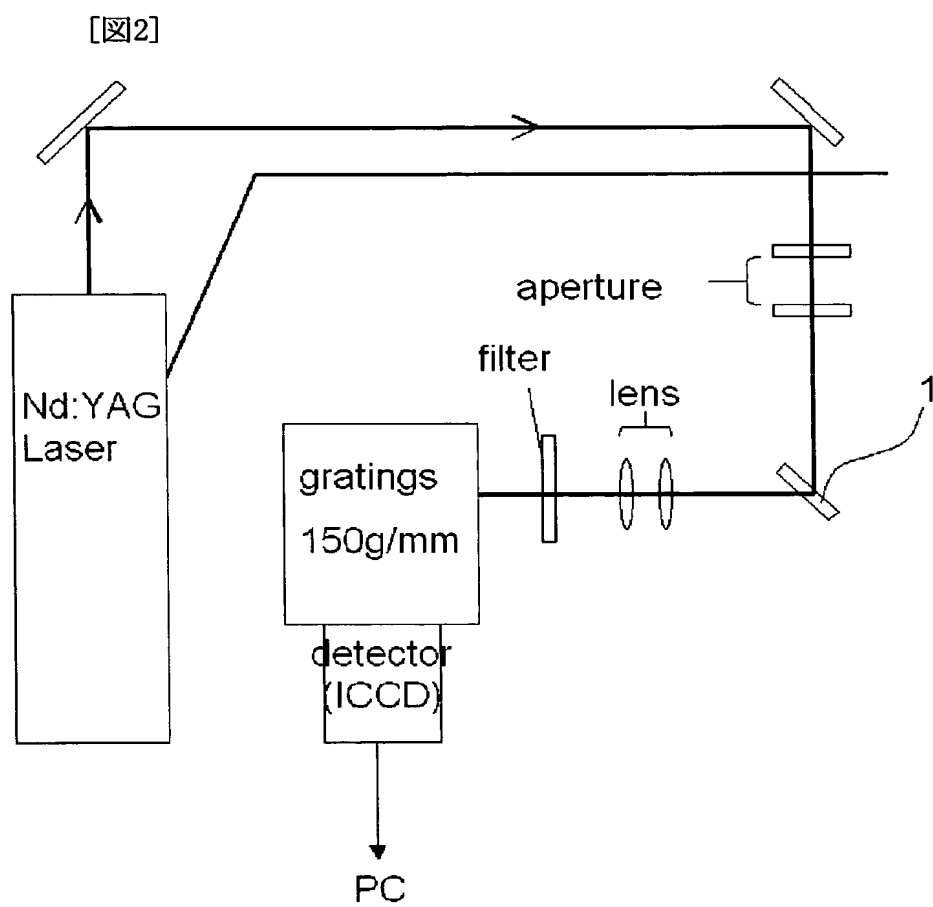
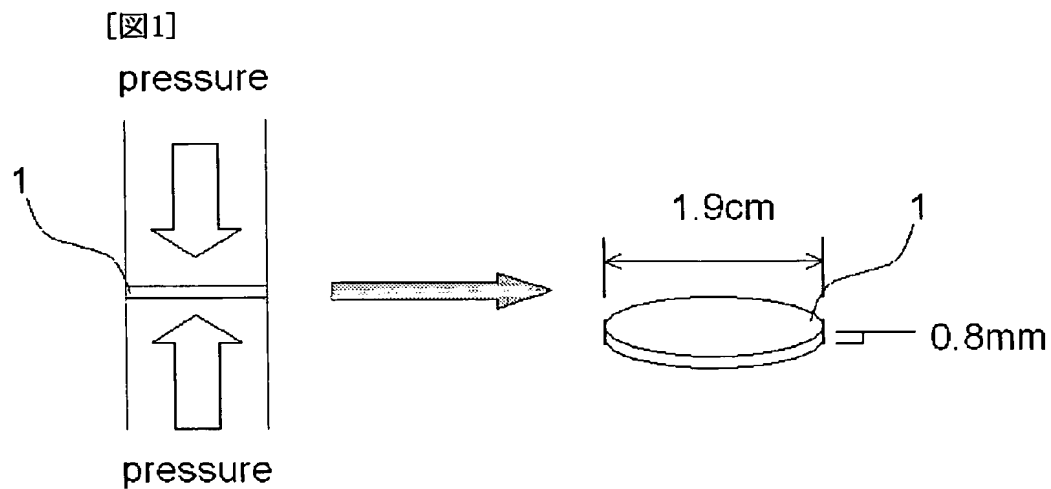
- [0062] 1 シリカガラス試料

請求の範囲

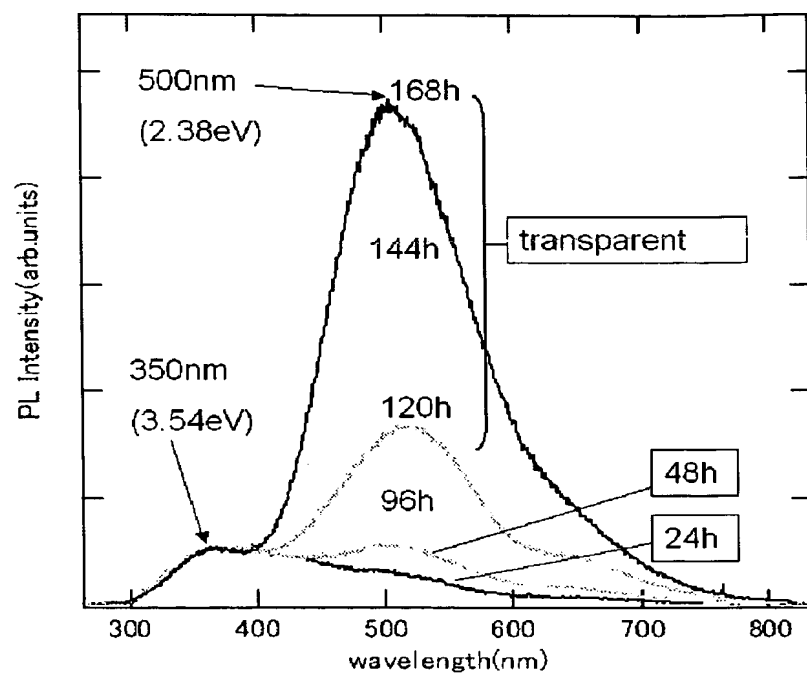
- [1] シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成温度が、アモルファス(非晶質)の欠陥が生成され、かつ、欠陥が緩和されずに保持される温度条件下で行う焼成工程とからなることを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [2] シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成温度が500〜1400℃の温度範囲で、焼成時間が1分〜300hrの時間範囲で行う焼成工程とからなることを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [3] シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成温度が900〜1000℃の温度範囲で、焼成時間が120〜200hrの時間範囲で行う焼成工程とからなることを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [4] 請求項1乃至3記載の製造方法において、前記シリカ微粒子が気相法によって合成される、粒径が1〜100nmの高純度のナノサイズシリカ微粒子であるフュームドシリカ(fumed silica)であることを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [5] 請求項1乃至4記載の製造方法において、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行うことを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [6] 請求項4記載のシリカガラス発光材料の製造方法において、前記加圧成形体を形成する加圧工程の前に、フュームドシリカを1000℃で2時間熱処理を行う前熱処理工程を備えたことを特徴とするシリカガラス発光材料の製造方法。
- [7] フォトルミネッセンス(PL)のスペクトルにおいて、波長500〜520nmに発光のピークを有し、半値全幅(FWHM)が200〜300nmのブロードな発光特性を有することを特徴とするシリカガラス発光材料。
- [8] フォトルミネッセンス(PL)のスペクトルにおいて、波長400〜520nmに第1の発光のピークを有し、波長640〜660nmに第2の発光のピークを有し、可視光の波長域で波長範囲が300〜800nmのブロードな発光を示すことを特徴とするシリカガラス発

光材料。

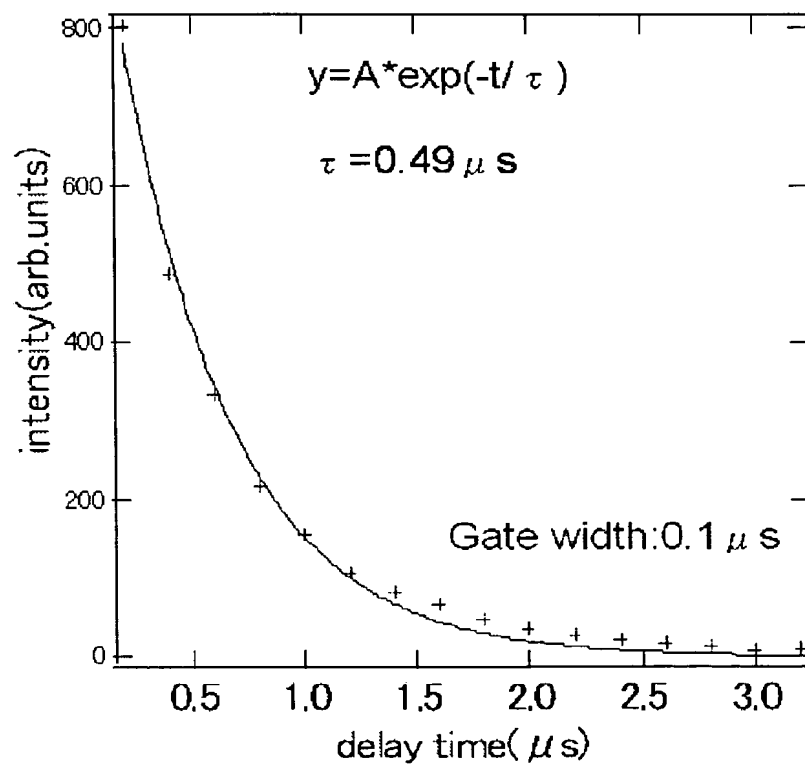
- [9] 請求項1乃至8のいずれかに記載のシリカガラス発光材料が、600nmにおける可視光透過率が75%以上である透明性を有することを特徴とするシリカガラス発光材料。
- [10] 請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法により得られる透明シリカガラス発光材料、又は、請求項7乃至9のいずれかに記載の特徴を有するシリカガラス発光材料を蛍光体として用いた発光素子。



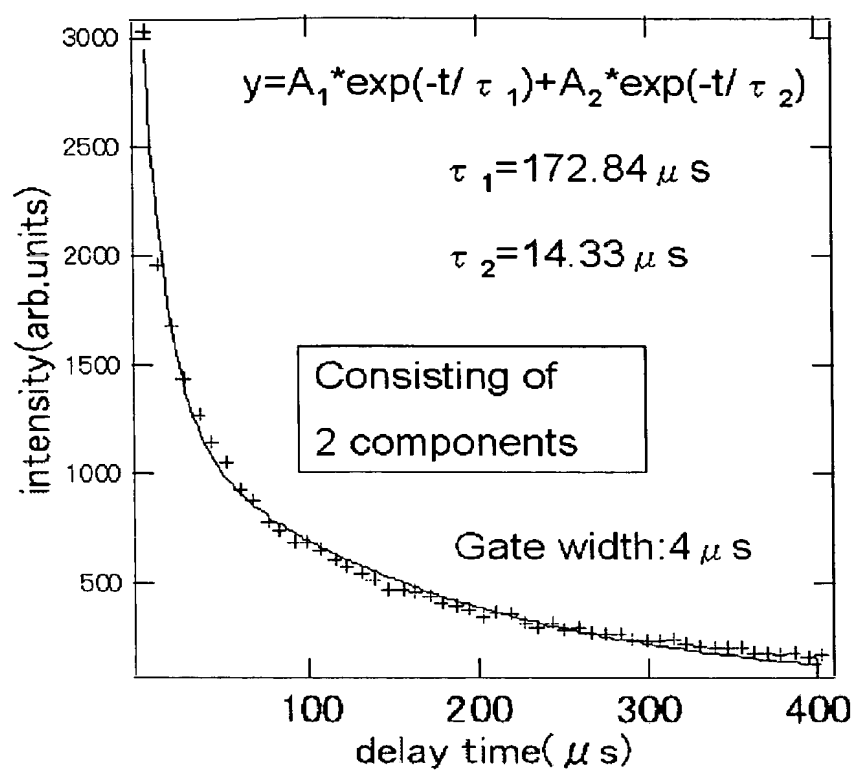
[図3]



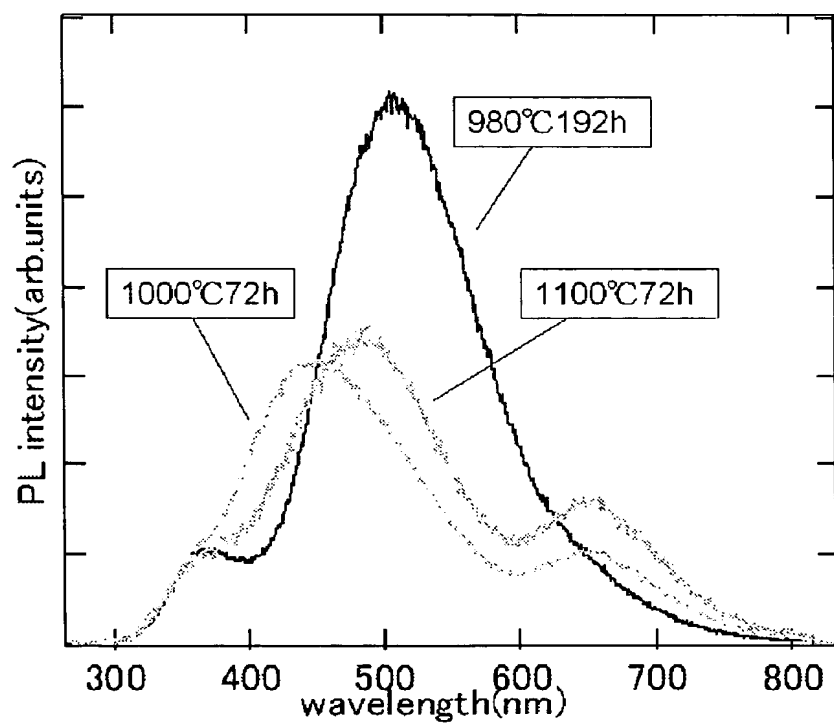
[図4]



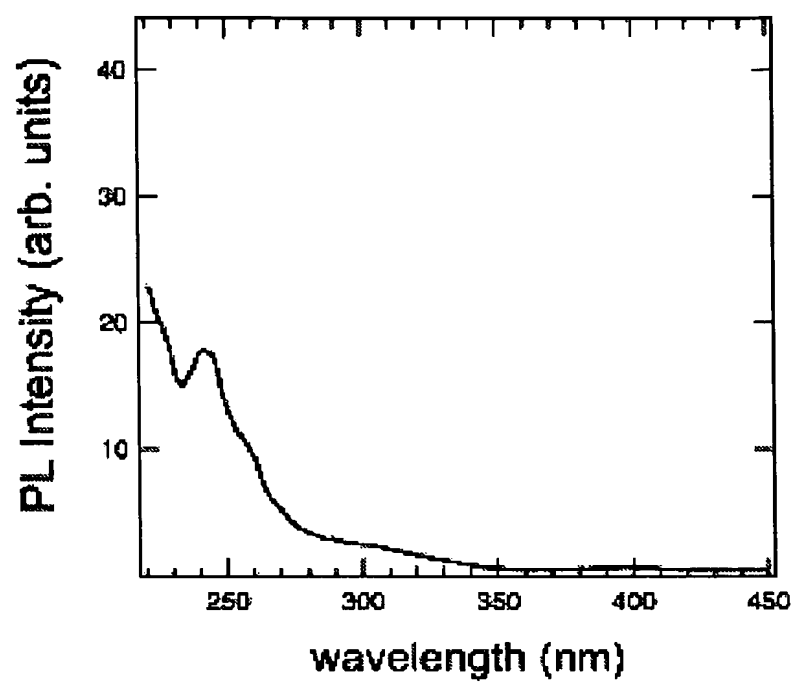
[図5]



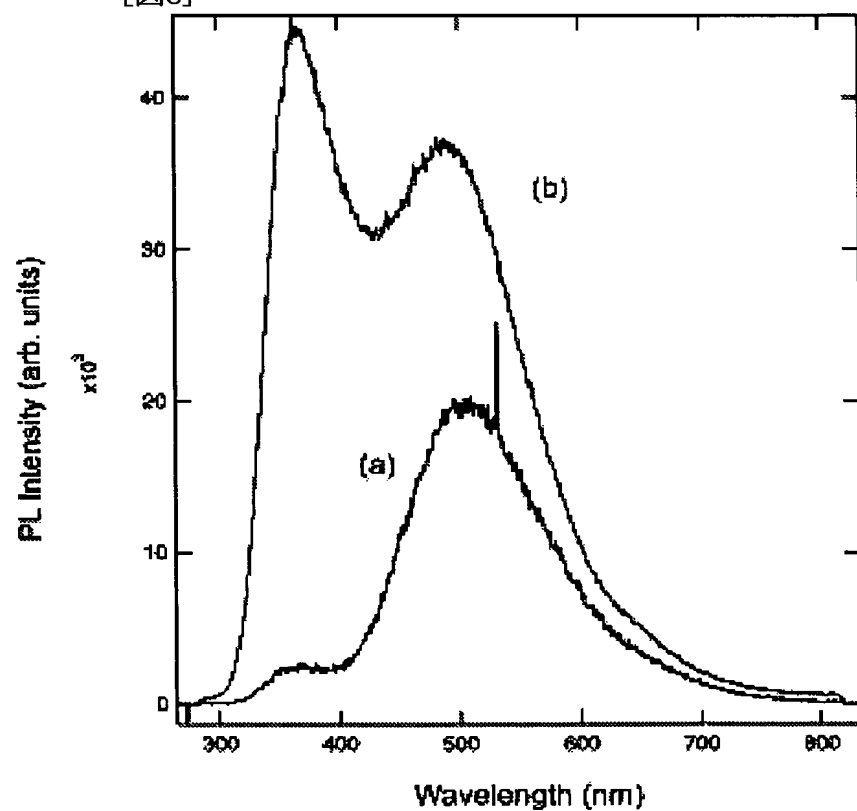
[図6]



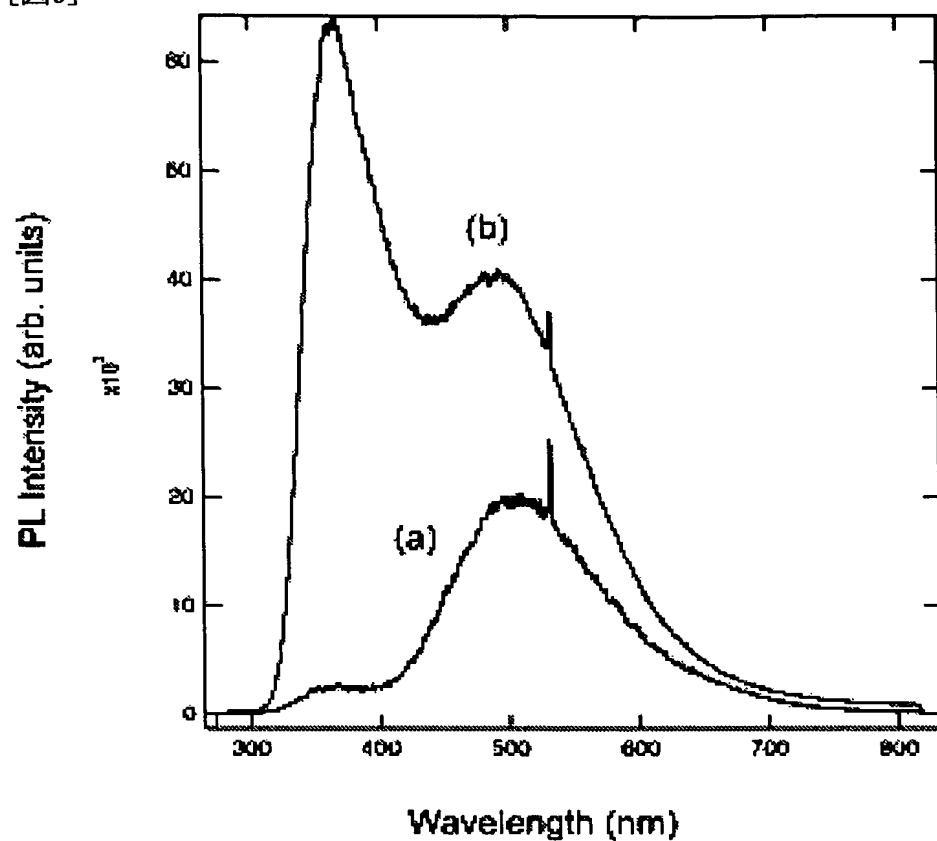
[図7]



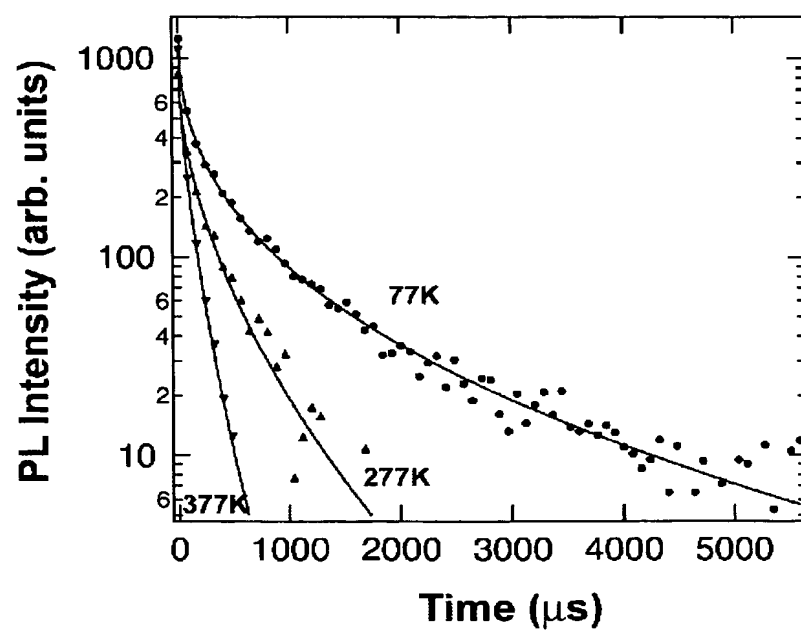
[図8]



[図9]



[図10]



[図11]

